

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002557

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-052964
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 2月27日
Date of Application:

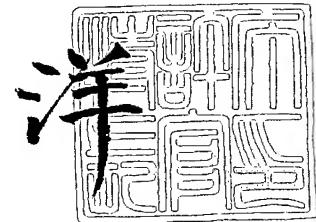
出願番号 特願2004-052964
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-052964]

出願人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3028490

【書類名】 特許願
【整理番号】 KP3557
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸ノ内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 木所 広人
【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100104684
【弁理士】
【氏名又は名称】 関根 武
【選任した代理人】
【識別番号】 100107939
【弁理士】
【氏名又は名称】 大島 由美子
【選任した代理人】
【識別番号】 100100413
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡部 温
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 158194
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0311359

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、

該着色樹脂粒子の体積平均粒径 (D_v) が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、平均円形度が $0.930 \sim 0.995$ であり、

温度 130°C 、せん断速度 $10/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_1) が $800 \sim 3500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、

温度 130°C 、せん断速度 $500/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_2) が $100 \sim 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

η_1 と η_2 の比 (η_1 / η_2) が $3 \sim 10$ である、静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

テトラヒドロフラン不溶分量が $10 \sim 70$ 重量% である、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

帶電制御剤が帶電制御樹脂である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

離型剤が、 $5 \text{ mg}/\text{KOH}$ 以下の水酸基価を有する多官能エステル化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】静電荷像現像用トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、良好なホットオフセット性を有すると共に、耐久性及び保存性の良好な静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、電子写真方式を採用した画像形成方法としては多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用して種々の手段により感光体の表面を帯電部材で帯電し、帯電した感光体の表面に光照射装置で静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像して可視像とし、紙又はOHPシート等の転写材に、可視像となったトナーを転写した後、転写されたトナーを熱や圧力などにより転写材上に定着して印刷物を得る方法をいう。

【0003】

従来より、トナーの基本性能として、画像再現性（現像時に細線や細かいドットを正確に再現すること）、低温定着性や、耐オフセット性（定着用の熱圧ローラにトナーが付着し、これにより印刷用紙を汚さないこと）等が優れていることが要求されている。

近年においては、画像形成装置の高機能化が進んでおり、静電潜像をレーザーで形成する方法により高解像度と同時に高速化することが要請されている。このため、トナーに対する高解像度化に対応できるように小粒径化、粒径分布のシャープ化に加え、高速化には対応できる低温定着化が要求されている。このため、耐オフセット性との両立が困難になってきている。

【0004】

例えば、特許文献1には、結着樹脂、着色剤及び炭化水素系ワックスを含有し、ワックレスの水酸基価及びエステル価の範囲及び量との関係を特定の範囲としたトナーが開示されている。このトナーは低温定着性及び耐オフセット性が向上し、定着部材へのトナーの付着が生じないものであることが開示されている。しかし、該特許文献に開示されたトナーは、保存性が低下するという問題がある。

【0005】

このような問題を解決するため、いわゆる各種重合法によるトナー製造方法が提案されている。重合法トナーは、粒度分布が比較的狭く、均一な帯電量を有しており、かぶりが発生し難いという利点を有している他、トナー粒子の内部に離型剤等の低軟化点物質を内包できるため、ホットオフセットを生じ難く、保存性の良好なものである。

このような重合法トナーの例として、本出願人は、特許文献2に、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子を特定の範囲で含有する帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させるトナーの製造方法を開示している。該特許文献に開示されたトナーは、鮮明な画像を得ることができる、異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないものである。

【0006】

また、本出願人は、特許文献3に、重合性単量体等を含有する組成物を前段重合工程及び後段重合工程で重合する重合トナーの製造方法であって、前段重合温度と後段重合方法との温度範囲、前段重合工程から後段重合方法に変更するときの重合転化率を特定の範囲とした重合トナーの製造方法を開示している。該特許文献に開示された製造方法により得られた重合トナーは、保存性、流動性、及び定着性とオフセット性のバランス性に優れ、高画質の画像を形成できるものである。

しかしながら、特許文献2及び特許文献3に開示されたトナーは、近年需要が増大している高速型の画像形成装置で用いる場合には、定着性とオフセット性とのバランスが必ずしも良好ではなかった。

【0007】

【特許文献1】特開2002-55477号公報
 【特許文献2】特開2003-131428号公報
 【特許文献3】特開2002-72565号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、ホットオフセッタ性が良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、着色樹脂粒子の体積平均粒径及び平均円形度を特定の範囲とし、特定の温度、及び特定のせん断速度におけるせん断粘度を特定の範囲とすることによって、上記目的を達成し得るという知見を得た。

【0010】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該着色樹脂粒子の体積平均粒径 (D_v) が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、平均円形度が 0.930 ～ 0.995 であり、温度 130°C 、せん断速度 $10/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_1) が $800 \sim 3500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、温度 130°C 、せん断速度 $500/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_2) が $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、良好なホットオフセッタ性を有すると共に、耐久性及び保存性の良好な静電荷像現像用トナーが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ステレンーアクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

【0013】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が $20 \sim 40 \text{ nm}$ であるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックを静電荷像現像用トナー中に均一に分散でき、かぶりも少なくなるので好ましい。

【0014】

フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的には C. I. ピグメントイエロー 3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185 および 186 等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的には C. I. ピグメントレッド 31、48、57、58、60、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、186、187、188、189、190、191、192、193、194、195、196、197、198、199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213、214、215、216、217、218、219、220、221、222、223、224、225、226、227、228、229、230、231、232、233、234、235、236、237、238、239、240、241、242、243、244、245、246、247、248、249、250、251、252、253、254、255、256、257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、288、289、290、291、292、293、294、295、296、297、298、299、300、301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、311、312、313、314、315、316、317、318、319、320、321、322、323、324、325、326、327、328、329、330、331、332、333、334、335、336、337、338、339、340、341、342、343、344、345、346、347、348、349、350、351、352、353、354、355、356、357、358、359、360、361、362、363、364、365、366、367、368、369、370、371、372、373、374、375、376、377、378、379、380、381、382、383、384、385、386、387、388、389、390、391、392、393、394、395、396、397、398、399、400、401、402、403、404、405、406、407、408、409、410、411、412、413、414、415、416、417、418、419、420、421、422、423、424、425、426、427、428、429、430、431、432、433、434、435、436、437、438、439、440、441、442、443、444、445、446、447、448、449、450、451、452、453、454、455、456、457、458、459、460、461、462、463、464、465、466、467、468、469、470、471、472、473、474、475、476、477、478、479、480、481、482、483、484、485、486、487、488、489、490、491、492、493、494、495、496、497、498、499、500、501、502、503、504、505、506、507、508、509、510、511、512、513、514、515、516、517、518、519、520、521、522、523、524、525、526、527、528、529、530、531、532、533、534、535、536、537、538、539、540、541、542、543、544、545、546、547、548、549、550、551、552、553、554、555、556、557、558、559、5510、5511、5512、5513、5514、5515、5516、5517、5518、5519、5520、5521、5522、5523、5524、5525、5526、5527、5528、5529、5530、5531、5532、5533、5534、5535、5536、5537、5538、5539、5540、5541、5542、5543、5544、5545、5546、5547、5548、5549、5550、5551、5552、5553、5554、5555、5556、5557、5558、5559、5560、5561、5562、5563、5564、5565、5566、5567、5568、5569、55610、55611、55612、55613、55614、55615、55616、55617、55618、55619、55620、55621、55622、55623、55624、55625、55626、55627、55628、55629、55630、55631、55632、55633、55634、55635、55636、55637、55638、55639、55640、55641、55642、55643、55644、55645、55646、55647、55648、55649、55650、55651、55652、55653、55654、55655、55656、55657、55658、55659、55660、55661、55662、55663、55664、55665、55666、55667、55668、55669、55670、55671、55672、55673、55674、55675、55676、55677、55678、55679、55680、55681、55682、55683、55684、55685、55686、55687、55688、55689、55690、55691、55692、55693、55694、55695、55696、55697、55698、55699、55700、55701、55702、55703、55704、55705、55706、55707、55708、55709、55710、55711、55712、55713、55714、55715、55716、55717、55718、55719、55720、55721、55722、55723、55724、55725、55726、55727、55728、55729、55730、55731、55732、55733、55734、55735、55736、55737、55738、55739、55740、55741、55742、55743、55744、55745、55746、55747、55748、55749、55750、55751、55752、55753、55754、55755、55756、55757、55758、55759、55760、55761、55762、55763、55764、55765、55766、55767、55768、55769、55770、55771、55772、55773、55774、55775、55776、55777、55778、55779、55780、55781、55782、55783、55784、55785、55786、55787、55788、55789、55790、55791、55792、55793、55794、55795、55796、55797、55798、55799、55800、55801、55802、55803、55804、55805、55806、55807、55808、55809、55810、55811、55812、55813、55814、55815、55816、55817、55818、55819、55820、55821、55822、55823、55824、55825、55826、55827、55828、55829、55830、55831、55832、55833、55834、55835、55836、55837、55838、55839、55840、55841、55842、55843、55844、55845、55846、55847、55848、55849、55850、55851、55852、55853、55854、55855、55856、55857、55858、55859、55860、55861、55862、55863、55864、55865、55866、55867、55868、55869、55870、55871、55872、55873、55874、55875、55876、55877、55878、55879、55880、55881、55882、55883、55884、55885、55886、55887、55888、55889、55890、55891、55892、55893、55894、55895、55896、55897、55898、55899、55900、55901、55902、55903、55904、55905、55906、55907、55908、55909、55910、55911、55912、55913、55914、55915、55916、55917、55918、55919、55920、55921、55922、55923、55924、55925、55926、55927、55928、55929、55930、55931、55932、55933、55934、55935、55936、55937、55938、55939、55940、55941、55942、55943、55944、55945、55946、55947、55948、55949、55950、55951、55952、55953、55954、55955、55956、55957、55958、55959、55960、55961、55962、55963、55964、55965、55966、55967、55968、55969、55970、55971、55972、55973、55974、55975、55976、55977、55978、55979、55980、55981、55982、55983、55984、55985、55986、55987、55988、55989、55990、55991、55992、55993、55994、55995、55996、55997、55998、55999、559100、559101、559102、559103、559104、559105、559106、559107、559108、559109、559110、559111、559112、559113、559114、559115、559116、559117、559118、559119、559120、559121、559122、559123、559124、559125、559126、559127、559128、559129、559130、559131、559132、559133、559134、559135、559136、559137、559138、559139、559140、559141、559142、559143、559144、559145、559146、559147、559148、559149、559150、559151、559152、559153、559154、559155、559156、559157、559158、559159、559160、559161、559162、559163、559164、559165、559166、559167、559168、559169、559170、559171、559172、559173、559174、559175、559176、559177、559178、559179、559180、559181、559182、559183、559184、559185、559186、559187、559188、559189、559190、559191、559192、559193、559194、559195、559196、559197、559198、559199、559200、559201、559202、559203、559204、559205、559206、559207、559208、559209、559210、559211、559212、559213、559214、559215、559216、559217、559218、559219、559220、559221、559222、559223、559224、559225、559226、559227、559228、559229、559230、559231、559232、559233、559234、559235、559236、559237、559238、559239、559240、559241、559242、559243、559244、559245、559246、559247、559248、559249、559250、559251、559252、559253、559254、559255、559256、559257、559258、559259、559260、559261、559262、559263、559264、559265、559266、559267、559268、559269、559270、559271、559272、559273、559274、559275、559276、559277、559278、559279、559280、559281、559282、559283、559284、559285、559286、559287、559288、559289、559290、559291、559292、559293、559294、559295、559296、559297、559298、559299、559300、559301、559302、559303、559304、559305、559306、559307、559308、559309、559310、559311、559312、559313、559314、559315、559316、559317、559318、559319、559320、559321、559322、559323、559324、559325、559326、559327、559328、559329、559330、559331、559332、559333、559334、559335、559336、559337、559338、559339、559340、559341、559342、559343、559344、559345、559346、559347、559348、559349、559350、559351、559352、559353、559354、559355、559356、559357、559358、559359、559360、559361、559362、559363、559364、559365、559366、559367、559368、559369、559370、559371、559372、559373、559374、559375、559376、559377、559378、559379、559380、559381、559382、559383、559384、559385、559386、559387、559388、559389、559390、559391、559392、559393、559394、559395、559396、559397、559398、559399、559400、559401、559402、559403、559404、559405、559406、559407、559408、559409、559410、559411、559412、559413、559414、559415、559416、559417、559418、559419、559420、559421、559422、559423、559424、559425、559426、559427、559428、559429、559430、559431、559432、559433、559434、559435、559436、559437、559438、559439、559440、559441、559442、559443、559444、559445、559446、559447、559448、559449、559450、559451、559452、559453、559454、559455、559456、559457、559458、559459、559460、559461、559462、559463、559464、559465、559466、559467、559468、559469、559470、559471、559472、559473、559474、559475、559476、559477、559478、559479、559480、559481、559482、559483、559484、559485、559486、559487、559488、559489、559490、559491、559492、559493、559494、559495、559496、559497、559498、559499、559500、559501、559502、559503、559504、559505、559506、559507、559508、559509、559510、559511、559512、559513、559514、559515、559516、559517、559518、559519、559520、559521、559522、559523、559524、559525、559526、559527、559528、559529、559530、559531、559532、559533、559534、559535、559536、559537、559538、559539、559540、559541、559542、559543、559544、559545、559546、559547、559548、559549、559550、559551、559552、559553、559554、559555、559556、559557、559558、559559、559560、559561、559562、559563、559564、559565、559566、559567、559568、559569、559570、559571、559572、559573、559574、559575、559576、559577、559578、559579、559580、559581、559582、559583、559584、559585、559586、559587、559588、559589、559590、559591、559592、559593、559594、559595、559596、559597、559598、559599、559600、559601、559602、559603、559604、559605、559606、559607、559608、559609、559610、559611、559612、559613、559614、559615、559616、559617、559618、559619、559620、559621、559622、559623、559624、559625、559626、559627、559628、559629、559630、559631、559632、559633、559634、559635、559636、559637、559638、559639、559640、559641、559642、559643、559644、559645、559646、559647、559648、559649、559650、559651、559652、559653、559654、559655、559656、559657、559658、559659、559660、559661、559662、559663、559664、559665、559666、559667、559668、559669、559670、559671、559672、559673、559674、559675、559676、559677、559678、559679、559680、559681、559682、559683、559684、559685、559686、559687、559688、559689、559690、559691、559692、559693、559694、559695、559696、559697、559698、559699、559700、559701、559702、559703、559704、559705、559706、559707、559708、559709、559710、559711、559712、559713、559714、559715、559716、559717、559718、559719、559720、559721、559722、559723、559724、559725、559726、559727、559728、559729、559730、559731、559732、559733、559734、559735、559736、559737、559738、559739、559740、559741、559742、559743、559744、559745、559746、559747、559748、559749、559750、559751、559752、559753、559754、559755、559756、559757、559758、559759、559760、559761、559762、559763、559764、559765、559766、559767、559768、559769、559770、559771、559772、559773、559774、559775、559776、559777、55977

4、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1~10重量部である。

【0015】

帶電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帶電制御剤を何ら制限なく用いることができるが、帶電制御樹脂を含有させることができることが好ましい。その理由として、帶電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帶電制御樹脂は、正帶電制御樹脂と性が安定したトナーを得ることができるからである。帶電制御樹脂は、正帶電制御樹脂として特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、負帶電制御樹脂として特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム(塩)基またはスルホン酸(塩)基等の官能基を有する単量体単位の割合は、帶電制御樹脂の重量に対し、好ましくは1~12重量%であり、更に好ましくは2~8重量%である。含有量がこの範囲にあると、静電荷重量%で現像用トナーの帶電量を制御し易く、かぶりの発生を少なくすることができる。

【0016】

帶電制御樹脂としては、重量平均分子量が2000~50000のものが好ましく、4000~40000のものが更に好ましく、6000~35000のものが最も好ましい。帶電制御樹脂の重量平均分子量が上記範囲にあると、オフセットの発生や、定着性の低下を抑制することができる。

帶電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40~80℃であり、更に好ましくは45~75℃であり、最も好ましくは45~70℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、トナーの保存性と定着性とをバランス良く向上させることができる。

上述した帶電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1~10重量部であり、好ましくは1~6重量部である。

【0017】

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30~150℃、更に好ましくは40~100℃、最も好ましくは50~80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、5mg KOH/g以下の水酸基価を有するものが、ホットオフセット抑制効果が高いので好ましい。水酸基価は更に好ましくは3mg KOH/g以下であり、特に好ましくは2mg KOH/g以下である。更に、酸価が0.5mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。なお、吸熱ピーク温度とはASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3~20重量部であり、好まし

くは5~15重量部である。

【0018】

着色樹脂粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることが好ましい。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂及び着色剤で構成され、必要に応じて帶電制御剤、離型剤が含有され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

【0019】

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

【0020】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001~0.1 μm 、好ましくは0.003~0.08 μm 、より好ましくは0.005~0.05 μm であると考えられる。シェル層の平均厚みがこの範囲にあると、定着性及び保存性が向上するので好ましい。なお、コアシェル型の着色樹脂粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測るこ^とにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0021】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径 D_v が4~9 μm であり、好ましくは4~7 μm である。 D_v が4 μm 未満であると静電荷像現像用トナーの流動性が小さくなり、かぶりが発生したり、クリーニング性が低下したりする。9 μm を超えると細線再現性が低下する。

【0022】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径（ D_v ）と個数平均粒径（ D_p ）との比（ D_v/D_p ）が、好ましくは1.0~1.3であり、更に好ましくは1.0~1.2である。 D_v/D_p がこの範囲にあると、かぶりの発生を抑制できる。

【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その平均円形度が好ましくは0.930~0.995であり、更に好ましくは0.95~0.995である。平均円形度がこの範囲にあると、N/N環境下（温度：23°C、湿度：50%）で細線再現性が低下することを防止できる。

転相乳化法、溶解懸濁法、重合法（懸濁重合法や乳化重合法）等を用いて静電荷像現像用トナーを製造することにより、この平均円形度を比較的容易に上記範囲とすることができる。

【0024】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長と、粒子の投影像の周囲長との比として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標である。この平均円形度は、着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が凹凸になるほど小さな値となる。平均円形度（C_a）は、次式により求められた値である。

【0025】
【数1】

$$\text{平均円形度} = \left(\sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

【0026】

上記式において、nは円形度C_iを求めた粒子の個数である。

上記式においてC_iは0.6~400μmの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度(C_i) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

上記式において、f_iは円形度C_iの粒子の頻度である。

着色樹脂粒子の個数平均粒径、体積平均粒径、円形度及び平均円形度は、システムズ社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

【0027】

本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度10/sにおけるせん断粘度(η1)が800~3500Pa·sであり、好ましくは1000~3000Pa·sである。η1が800Pa·s未満であると、ホットオフセットが発生しやすく、保存性が悪くなり、一方、3500Pa·sを超えると、定着性が低下する。

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度500/sにおけるせん断粘度(η2)が100~1000Pa·sであり、好ましくは300~800Pa·sである。η2が100Pa·s未満であると、ホットオフセットが発生しやすくなり、一方、1000Pa·sを超えると、定着性が低下する。

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、η1とη2との比(η1/η2)が好ましくは3~10であり、更に好ましくは4~8である。

η1/η2がこの範囲であると、定着性の低下やホットオフセットの発生を抑制できるので好ましい。

【0028】

なお、せん断粘度はキャピラリーレオメータを用いて測定することができる。キャピラリーレオメータの中でも、ツインキャピラリーレオメータを用いると、より簡便にせん断粘度を測定することができるので好ましい。通常のキャピラリーレオメータでは、キャピラリーダイスの長いものを使用している。しかしながら、この場合には測定時の圧力損失があるためにその補正を行わなければならず、物質の正しいレオロジー情報を得るために、短いキャピラリーダイスを用いて、同じ条件で測定する必要がある。ツインキャピラリーレオメータは、この測定を一度で行うことができる。このようなツインキャピラリーレオメータとしては、ローザンド社の「RH7」等を挙げることができる。

【0029】

本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が10~70重量%であることが好ましく、20~65重量%であることが更に好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量がこの範囲にあると、低温での定着性を向上できるので好ましい。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

【0030】

本発明の静電荷像現像用トナーは、そのままで電子写真的現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帶電性、流動性、保存安定性等を調整するために、着色樹脂粒子表面に、該着色樹脂粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を

付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

【0031】

外添剤としては、通常、流動性や帶電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、着色樹脂粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化処理した粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、着色樹脂粒子 100 重量部に対して、通常、0.1~6 重量部である。

【0032】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法、特に懸濁重合法によって製造することが好ましい。

次に重合法により静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子を製造する方法について説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、例えば、結着樹脂の原料である重合性単量体に、架橋性単量体（比較的分子量の大きいもの）、着色剤、帶電制御剤、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合反応を行い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体の種類及びその使用量比、架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度 η_1 、 η_2 等の特性を規定の範囲内にすることができる。

また、結着樹脂の原料である重合性単量体を、乳化剤を含有する水系媒体中で乳化重合し、その後、架橋性単量体（比較的分子量の大きいもの）、着色剤、帶電制御剤、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤等を乳化させ、乳化した樹脂を熱により凝集させ、次いで、濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体及び架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度 η_1 、 η_2 等の特性を規定の範囲内にすることができる。

【0033】

重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル等の（メタ）アクリル系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

【0034】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2 個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ポリイソブレン系ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ビスフェノール A の PPO 付加物ジアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパルジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパルジメタクリレート等を挙げることができる。上記架橋性単量体の中でも、分子量の大きいトリアクリレート等を挙げができる。

い2官能架橋性单量体である、ポリイソプレン系ジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレートを用いることが好ましい。これらの架橋性单量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができるが、上記分子量の大きい2官能架橋性单量体を少なくとも1種用いることがができる。架橋性单量体の量は、モノビニル单量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

【0035】

また、モノビニル单量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1000~3000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル单量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル单量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.05~1重量部である。

【0036】

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシリルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソブチロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

【0037】

重合性单量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、重合性单量体100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部であり、更に好ましくは0.3~15重量部であり、最も好ましくは0.5~10重量部である。重合開始剤は、重合性单量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

【0038】

また、重合に際しては、水性分散媒中に分散安定化剤を含有させる。該分散安定化剤としては、例え、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物等の無機化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0039】

上記分散安定化剤の中でも、懸濁重合法においては、無機化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

【0040】

上記分散安定化剤の量は、重合性单量体100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部である。分散安定化剤の量がこの範囲にあると、十分な重合安定性を得られ、重合凝集物の生成が抑制されるので好ましい。

【0041】

また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ードデシルメルカプタン、n-ードデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性单量体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.1～5重量部である。

【0042】

上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0043】

in situ重合法によるコアシェル構造を有する着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性单量体（シェル用重合性单量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性单量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性单量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性单量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0044】

シェル用重合性单量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する单量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0045】

シェル用重合性单量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性单量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性单量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0046】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性单量体100重量部に対して、通常、0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。

【0047】

重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。

【0048】

重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等

の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

【0049】

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色樹脂粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されることはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

【0051】

1. 着色樹脂粒子特性

(1) 平均粒径、粒径分布及び平均円形度

20mgの静電荷像現像用トナーに、分散媒として0.1%ドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン系界面活性剤)水溶液を100μl加えてなじませた後、イオン交換水10mlを加えて攪拌し、超音波分散機で60W、30分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3000~10000個/μlとなるように調整し、1μm以上の円相当径のトナー粒子1000~10000個についてシスマックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から、体積平均粒径、粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)、及び平均円形度を求めた。

【0052】

(2) テトラヒドロフラン不溶分量

静電荷像現像用トナー約1gを秤量し、円筒ろ紙(東洋ろ紙製:No.86R、サイズ29×100mm)の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)約100mlを用いて6時間還流を行った。還流は、5~15分に1回溶媒が落下するペースで行った。還流終了後に、円筒ろ紙をドラフト中で一晩風乾燥し、それを50℃の温度で1時間乾燥した後、秤量し、以下の計算式からTHF不溶分量を算出した。

◦

$$\text{THF不溶分量(重量\%)} = (S/T) \times 100$$

上記式において、Tは静電荷像現像用トナーの量(g)であり、Sは還流後にろ紙に残留した不溶解成分量(g)である。

【0053】

(3) せん断粘度

秤量した静電荷像現像用トナー約30gをバレル中に入れ、温度を上昇させ、サンプル中の空気を脱気させながら静電荷像現像用トナーを溶融して、130℃で10分間保持したものを、キャピラリーレオメータ(ローザンド社製、機種名「RH7」)を用いて、下記の条件で測定した。測定したデータを、解析ソフト(アイ・ティー・エス・ジャパン社製、Dr.Rheology Ver.7)を用いて、キャピラリーダイによって生じる圧力損失を補正し、せん断粘度のグラフを得た。このグラフのせん断速度10/s及び500/sにおけるせん断粘度 η_1 及び η_2 を求めた。

測定条件 バレル径: 15 mm

バレル長: 280 mm

キャピラリーダイ材質：タンゲステンカーバイト
キャピラリーダイ：直径1mm、長さ16mm、流入角180°
測定モード：ツインキャピロモード

【0054】

2. トナー特性

(4) 耐久性

(4) 耐久性
600 dpi の非磁性一成分現像方式のプリンター（30枚機）に印字用紙をセットし、このプリンターの現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度 23℃、湿度 50% の（N/N）環境下で一昼夜放置した後、その環境下で、2×2 ドットライン（幅約 85 μm）で連続して線画像を印刷し、500枚毎に印刷画像を印字評価システム「RT200」（ヤーマン社製）によって 10 点測定し、線画像の濃度分布データを採取して、その平均値 w_2 を求めた。濃度の最大値の半値における幅を線幅とし、一枚目に印刷した線画像の線幅 10 点の平均値 w_1 を基準にして、線幅が $w_1 \pm 10 \mu m$ を維持できる枚数を 1000 枚まで調べた。

[0 0 5 5]

(5) 静電荷像現像用トナーの定着温度 (4) で用いたプリンターの定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を 5 ℃ずつ変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を I D 前、テープ剥離後の画像濃度を I D 後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

$$\text{定着率} (\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧で付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。定着試験において、定着率が80%以上になる定着ロールの最低温度をトナーの定着温度とした。この定着温度が低い方が、より高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

[0 0 5 6]

(6) ホットオフセット発生温度 上記(5)の定着温度の測定と同様にして、定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する最低温度をホットオフセット発生温度とした。このホットオフセット発生温度が高い方がより高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

[0057]

(7) 保存性 静電荷像現像用トナーを密閉可能な容器に入れて密閉した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈めて8時間放置した。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の静電荷像現像用トナーを42メッシュの篩上に移した。この際、容器内での静電荷像現像用トナーの凝集構造を破壊しないように、容器内から静電荷像現像用トナーを静かに取り出し、かつ注意深く篩上に移した。この篩を、粉体測定機（ホソカワミクロン社製：商品名「パウダテスタP T-R」）を用いて振動を1.0mに設定して、30秒間振動した後、篩い上に残った静電荷像現像用トナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。最初に容器に入れた静電荷像現像用トナーの重量に対する凝集トナーの重量の割合（重量%）を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。なお、トナーの保存性（重量%）は、数値が小さい

方が優れたものである。

[0058]

寒施例 1

実施例1
 スチレン 80.5 部、n-ブチルアクリレート 19.5 部からなる单量体組成物 100 部、架橋性单量体であるポリイソプレン系ジアクリレート（平均分子量：3000、大阪有機化学工業社製、商品名「BAC-45」）0.5 部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）6 部、負帯電制御樹脂（スルホン酸官能基 2% 品、藤倉化成（株）製、商品名「FCA S748」）1 部、t-ドデシルメルカプタン 2 部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg = 94°C）0.5 部を通常の攪拌装置で攪拌し、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。次いで、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート（酸価：0.5 mg KOH/g、水酸基価：1.2 mg KOH/g）10 部を添加し、混合し、溶解して、重合性单量体組成物（混合液）を得た。なお、重合性单量体組成物の調製は、すべて室温（約 23°C）で行った。

[0059]

【0059】 室温で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて室温で行った。

100601

一方、メチルメタクリレート2部及び水6.5部を混合して、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。

〔0061〕

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で、上述のようにして得られた重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。次いで、重合開始剤 t-アブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パーアブチルO」）5部を添加した後、エバラマイルダー（荏原製作所社製、型番「MDN 303 V型」）を用いて、15000 rpmの回転数で10分間高剪断攪拌して、コア用重合性单量体混合物の液滴を形成させた。

【0062】

コア用重合性单量体組成物の液滴が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温を開始して、90℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、上記シェル用重合性单量体の水分散液に、水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）(2, 2'-アゾビス(2-メチル-1-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)0.2部を溶解し、それを反応器に添加した。90℃で温度が一定となるように制御して10時間重合を継続させた。重合終了後、冷却し、重合体粒子の水分散液を得た。得られた重合体粒子の水分散液を、室温で攪拌しながら、硫酸により系のpHを5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径(D_v)が6.4μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.17、平均円形度が0.970であった。

[0063]

上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本エロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400 rpmで混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。

[0 0 6 4]

实施例 2

コア用重合性单量体組成物として、スチレン90部及びn-ブチルアクリレート10部からなる組成物を用い、ポリイソプレン系ジアクリレートの量を1.5部とし、t-ドデシルメルカプタンの量を1部とした以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0065】

実施例3

コア用重合性单量体組成物として、スチレン90部及びn-ブチルアクリレート10部からなる組成物を用い、ポリイソプレン系ジアクリレートに代え、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート（共栄化学工業社製、商品名「ライトアクリレートBP-4PA」）2部を用い、t-ドデシルメルカプタンの量を0.6部とした以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0066】

比較例1

スチレン80.5部、n-ブチルアクリレート19.5部からなる单量体組成物100部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）6部、帶電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）1部、ジビニルベンゼン0.4部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C）0.5部を通常の搅拌装置で搅拌し、混合した後、メディア型分散機により均一分散した。次いで、ジペンタエリスリトールヘキサラウレート（酸価：0.5mg KOH/g、水酸基価：5.1mg KOH/g）10部を添加し、混合し、溶解して、重合性单量体組成物（混合液）を得た。なお、重合性单量体組成物の調製は、すべて室温（約23°C）で行った。

以下、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0067】

比較例2

スチレン90部に離型剤（日本精蠅社製、商品名「FT-100」）10部を入れ、ビーズミルを用いて、平均粒径が2μmになるように湿式粉碎した。スチレン67部、n-ブチルアクリレート15部、ジビニルベンゼン0.3部、t-ドデシルメルカプタン1部、前記湿式粉碎で得られた離型剤のスチレン溶液20部（スチレン18部と離型剤2部）、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）7部、及び帶電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名スピロンブラックTRH）1部を室温下でビーズミルで分散し、单量体組成物を得た。

【0068】

イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水溶液を搅拌下で、徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調整した。

【0069】

この造粒した組成物水分散液を、搅拌翼を装着した反応器に移した。組成物水分散液を加熱し、水分散液温度が室温から80°Cまで水分散液温度を平均約50°C/時間の加温速度で昇温させ、80°Cで温度一定となるように制御した。重合転化率が40%になった時点で昇温を再開し、水分散液温度が95°Cになるまで水分散液温度を平均40°C/時間の速度で昇温させ、水分散液温度が95°Cになった時点で一定温度となるよう制御した。水分散液温度は、重合反応器ジャケット温度と重合反応溶液内温度とを測定し、カスケード制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして前記履歴を実現させた。水分散液制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして前記履歴を実現させた。水分散液温度が95°Cに達した後、水分散液温度は94°C~97°Cの間で推移した。重合反応終了後、組成物水分散液を冷却し、トナー用着色樹脂粒子の水分散液を得た。

【0070】

上記により得たトナー用着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。

【0071】

上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本エロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400rpmで混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表2に示す。

【0072】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
着色樹脂粒子特性			
体積平均粒径(μm)	6.4	6.5	6.8
粒径分布(Dv/Dp)	1.18	1.19	1.20
平均円形度	0.970	0.965	0.965
トナー特性			
せん断粘度η1(Pa·s)	1400	2300	2900
せん断粘度η2(Pa·s)	310	500	700
η1/η2	4.52	4.60	4.14
THF不溶分量(重量%)	37	48	65
画質評価			
耐久性(枚)	9000	9000	9000
定着温度(℃)	145	145	150
ホットオフセット(℃)	200	200	200
保存性(重量%)	5	5	5

【0073】

【表2】

	比較例 1	比較例 2
着色樹脂粒子特性		
体積平均粒径 (μm)	6. 2	7. 3
粒径分布(Dv/Dp)	1. 18	1. 21
平均円形度	0. 970	0. 980
トナー特性		
せん断粘度 η_1 (Pa・s)	5000	7000
せん断粘度 η_2 (Pa・s)	1110	1800
η_1 / η_2	4. 55	3. 89
THF不溶分量 (重量%)	72	33
画質評価		
耐久性 (枚)	9000	8000
定着温度 (°C)	155	155
ホットオフセット (°C)	190	185
保存性 (重量%)	11	15

【0074】

表1及び表2に記載の静電荷像現像用トナーの評価結果から、以下のことがわかる。
 せん断粘度 η_1 及び η_2 が、本発明で規定する範囲外である、比較例1及び2の静電荷像現像用トナーは、耐久性及び保存性が良好でなく、定着温度が高く、ホットオフセットが発生しやすい。

これに対し、本発明の実施例1～3の静電荷像現像用トナーは、耐久性及び保存性が良好で、低温定着が可能であり、ホットオフセットの発生し難いものである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高速で印刷した場合にも低温定着が可能で、良好なホットオフセット性を有すると共に、耐久性及び保存性の良好な静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、帶電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該着色樹脂粒子の体積平均粒径 (D_v) が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、平均円形度が $0.930 \sim 0.995$ であり、温度 130°C 、せん断速度 $10/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_1) が $800 \sim 3500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、温度 130°C 、せん断速度 $500/\text{s}$ におけるせん断粘度 (η_2) が $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-052964
受付番号	50400319316
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成16年 3月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 2月27日

特願 2004-052964

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名

日本ゼオン株式会社